

ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
 AN 1986-041889 [06] WPIX
 DNN N1986-030634 DNC C1986-017829
 TI Preparing polyester by reacting epoxide with anhydride - using as catalyst aluminium porphyrin complex and organic quat. salt.
 DC A23 E12 G08 S06
 IN KOICHI, S; MASAHIKE, I; SHOHEI, I; TAKUZO, A
 PA (HITB) HITACHI CHEM CO LTD

CYC 2
 PI **US 4565845** A 19860121 (198606)* 7 <--
 JP 61064722 A 19860403 (198620)
 JP 61064723 A 19860403 (198620)
 JP 61064724 A 19860403 (198620)
 JP 04003409 B 19920123 (199208)
 JP 04049846 B 19920812 (199236) 6 C08G063-42
 JP 04049847 B 19920812 (199236) 5 C08G063-42

ADT US 4565845 A US 1985-706181 19850227; JP 61064722 A JP 1984-185968 19840905; JP 61064723 A JP 1984-185969 19840905; JP 61064724 A JP 1984-185970 19840905; JP 04003409 B JP 1984-185968 19840905; JP 04049846 B JP 1984-185969 19840905; JP 04049847 B JP 1984-185970 19840905

FDT JP 04049846 B Based on JP 61064723; JP 04049847 B Based on JP 61064724

PRAI JP 1984-185968 19840905; JP 1984-185969 19840905;
 JP 1984-185970 19840905

IC ICM C08G063-42

ICS C08G063-64; C08G063-76; C08G063-84; C08G063-87

AB US 4565845 A UPAB: 19930922

A polyester is produced by reacting an acid anhydride with an epoxide using as catalyst an aluminium porphyrin complex and an organic quaternary salt. The polyester can be further reacted with an epoxide, opt. with an anhydride or CO₂ gas, in the presence of the above catalyst to produce a block copolymer.

The aluminium porphyrin complex has the formula (I) where X is halogen, alkyl or alkoxy and R is H or phenyl, which can be substd., e.g. tetraphenylporphinato-aluminium chloride (I). The quat. salt can be phosphonium or ammonium, e.g. ethyl terphenyl phosphonium bromide (II).

USE/ADVANTAGE - The polyester has a narrow molecular weight distribution (Mw/Mn less than 1.5). It is used for coating or moulding or as an adhesive toner in electrophotography.

0.0

FS CPI EPI

FA AB

MC CPI: A02-A07; A05-E01A1; A05-H01; A10-D02; E05-B03; E05-G02; E05-G03A;
 E10-A22; G02-A02E; G03-B02E3; G06-G05

EPI: S06-A04C1

=>

⑫ 特許公報 (B2)

平4-49847

⑬ Int. Cl. 5

C 08 G 63/42
63/64
63/84
63/87

識別記号

NM J
NQB
NMX
NMT

府内整理番号

7211-4 J
7211-4 J
7211-4 J
7211-4 J

⑭ 公告 平成4年(1992)8月12日

発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ブロツクコポリマーの製造法

⑯ 特願 昭59-185970

⑯ 公開 昭61-64724

⑯ 出願 昭59(1984)9月5日

⑯ 昭61(1986)4月3日

特許法第30条第1項適用 昭和59年4月1日 青山学院大学において開催された社団法人日本化学会
第49春季年会において発表

⑰ 発明者 井上 祥平	東京都文京区白山3丁目7番1号 東大小石川宿舎
⑰ 発明者 相田 卓三	東京都文京区本郷5丁目1番3号 コーポ菊坂403号
⑰ 発明者 石川 正美	東京都杉並区荻窪4丁目13番12号 コーポ藤苑201号
⑰ 出願人 日立化成工業株式会社	東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
⑰ 代理人 弁理士 若林 邦彦	
審査官 鐘尾 みや子	

1

2

⑰ 特許請求の範囲

- 1 アルミニウムポルフィリン錯体及び有機第四級塩を触媒として酸無水物とエポキシドとの反応を行なつてポリエステルを製造し、ついでエポキシドと炭酸ガスを反応させることを特徴とするブロツクコポリマーの製造法。
- 2 アルミニウムポルフィリン錯体が、テトラフェニルポルフィナートアルミニウムクロリドである特許請求の範囲第1項記載のブロツクコポリマーの製造法。
- 3 有機第四級塩がエチルトリフェニルホスホニウムプロミドである特許請求の範囲第1項または第2項記載のブロツクコポリマーの製造法。
- 4 アルミニウムポルフィリン錯体及び有機第四級塩を触媒として酸無水物とエポキシドとの反応を行なつてポリエステルを製造し、ついでエポキシドと炭酸ガスを反応させてブロツクコポリマーを製造し、さらにエポキシドまたはエポキシドと酸無水物を反応させることを特徴とするブロツクコポリマーの製造法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、分子量分布の狭い、ブロツクコポリ

マーの製造法に関する。

(従来技術)

従来、ポリエステルやポリカーボネートなどの縮合系ポリマーにおいて、分子量分布の狭いポリマーを直接製造することは非常に困難であり、分子量のそろったポリマーを得る為には分別などの方法を使用せねばならなかつた。

また縮合系ポリマーの場合は、縮合・分解が同時に起る為、ランダムコポリマーとなり、ブロツクコポリマーは一般的に得られなかつた。

本発明者らは、分子量分布の狭いブロツクコポリマーを製造することを目的に種々検討を重ねた結果、本発明者らがエポキシドのホモ・ポリマーの製造触媒として発見した (Die Makromolekulare Chemie, 182 (4), 1073-9 (1981)) アルミニウムポルフィリン錯体に加えて有機第四級塩を触媒として組み合わせて用いることが、前記目的のために好適であることを見出し、本発明に到達したものである。

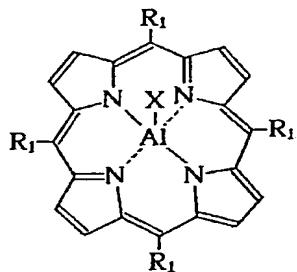
(発明の目的)

本発明は、分子量分布の狭いブロツクコポリマーの製造法を提供することを目的とする。

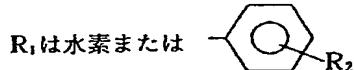
(発明の構成)

本発明は、アルミニウムポルフィリン錯体及び有機第四級塩を触媒として酸無水物とエポキシドとの反応を行なつてポリエステルを製造し、ついでエポキシドと炭酸ガスを反応させるプロツクコポリマーの製造法ならびにこのプロツクコポリマーにさらにエポキシドまたはエポキシドと酸無水物を反応させるプロツクコポリマーの製造法に関する。

第一の発明において用いられるアルミニウムポルフィリン錯体は、有機アルミニウム化合物と、ポルフィリンとを反応させて得られるもので、下記の構造で示される。



ここで、Xはハロゲン、アルキル基またはアルコキシ基



R₂は水素、ハロゲン、アルキル基またはアルコキシ基である。

例えばテトラフェニルポルフィナートアルミニウムクロリド、テトラフェニルポルフィナートアルミニウムメトキシド、テトラフェニルポルフィナートアルミニウムメチルなどがある。

このアルミニウムポルフィリン錯体は、例えば不活性気体の雰囲気で、溶媒の存在下にポルフィンに約等モルの有機アルミニウム化合物を加え、室温で反応させることにより得られる公知の化合物である。

アルミニウムポルフィリン錯体の製造には、ポルフィンまたはフェニル基が置換のもしくは非置換のテトラフェニルポルフィンを用いることが出来る。

置換基としては、

クロリド、プロミドなどのハロゲン、メチル基、エチル基などのアルキル基、

メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、を用いることが出来る。

ポルフィンまたはフェニル基が置換のもしくは5 非置換のテトラフェニルポルフィンはそれぞれ例えればベンズアルデヒドとビロールまたは、対応する置換基で置換されたベンズアルデヒドとビロールから常法により製造される。

有機アルミニウム化合物としては、10 ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド等のジアルキルアルミニウムハライド、

ジエチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド

などを用いることが出来る。溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素、塩化エチレン、クロロホルム、ジクロロエタン20 等のハロゲン化炭化水素等が使用出来る。

溶媒の使用量は任意に選択できる。またアルミニウムポルフィリン錯体と組み合わせて用いる有機第四級塩としては、

25 エチルトリフェニルホスホニウムプロミド、エチルトリフェニルホスホニウムヨージド等のホスホニウム塩、

テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムプロミド、テトラエチルアンモニウムアセテート等のアンモニウム塩

などを用いることが出来る。

特にエチルトリフェニルホスホニウムプロミドを用いることが好ましい。

次に、本発明に用いられる酸無水物としては、35 無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸、無水マレイン酸などがある。

これらは単独あるいは2種以上組み合わせて、エポキシドとの反応に用いることが出来る。

40 本発明に用いられるエポキシドとしては、

エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1-ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン等の末端三員環エポキシ基を有する脂肪族アルキレンオキシド、

シクロヘキセンオキシド、シクロヘキセンオキシド等の三員環エボキシ基を有する脂環式アルキレンオキシド、

ステレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル等の三員環エボキシ基を有する芳香族アルキレンオキシドなどがある。

これらは単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用出来る。

本発明におけるポリエステルは、無溶媒もしくは溶媒の存在下に、酸無水物とエボキシドの混合物にアルミニウムポルフィリン錯体及び有機第四級塩を加えて行なわれる。不活性気体として窒素を用いることが好ましい。

溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどを用いることが出来るが、特にハロゲン化炭化水素が好ましい。

反応は室温で十分進行するが、加熱することも出来る。

酸無水物とエボキシドの割合は、特に制限しないが、酸無水物とエボキシドが等モルであることが好ましい。

アルミニウムポルフィリン錯体及び有機第四級塩の使用割合には、特に制限はないが、通常アルミニウムポルフィリン錯体1モルに対して、有機第四級塩は、1/10倍モルから10倍モルの範囲で用いられ、ほぼ等モルであることが好ましい。

またアルミニウムポルフィリン錯体に対するエボキシドの割合には、特に制限はないが、金属ポルフィリン錯体1モルに対して、エボキシドを10倍モルから1000倍モルの範囲で用いるのが好ましい。

アルミニウムポルフィリン錯体及び有機第四級塩を触媒として酸無水物とエボキシドとの反応を行なつて得られたポリエステルさらに炭酸ガスとエボキシドを反応させるが、このエボキシドとしては、前述の各種エボキシドが用いられる。これらは、単独であるいは2種以上組み合わせて使用出来る。

これらのエボキシドの割合は、特に制限しないが、ポリエステルの製造の際に用いられたアルミニウムポルフィリン錯体1モルに対し、10倍から1000倍モルの範囲で用いるのが好ましい。

炭酸ガスおよびエボキシドとポリエステルの反応は、例えば製造されたポリエステル、アルミニウムポルフィリン錯体及び有機第四級塩の存在する系中にエボキシドを加えて、さらに炭酸ガスを吹き込みつつ行なわれる。

反応系は、炭酸ガスにより加圧され、30~50気圧に保たれていることが好ましい。

反応は室温において十分進行する。

第二の発明においては、このようにして得られたプロックコポリマーならびにアルミニウムポルフィリン錯体及び有機第四級塩の存在する系にさらにエボキシドまたは酸無水物とエボキシドを加え、反応させ、さらに多元のプロックコポリマーが得られる。ここで用いる酸無水物とエボキシドとしては、前述のポリエステルの製造の際に用いられた酸無水物と、エボキシドを用いることが出来る。酸無水物は必ずしも用いなくてもよい。

酸無水物は単独であるいは2種以上組み合わせて、またエボキシドも単独であるいは2種以上組み合わせて用いることが出来る。

酸無水物とエボキシドの割合は特に制限しないが、酸無水物とエボキシドが等モルであることが好ましい。

この反応は室温でも十分進行するが、加熱することも出来る。

また不活性気体として、窒素を用いることが好ましい。さらに、必要に応じ、溶媒を加えてもよい。溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどを用いることが出来るが、特にハロゲン化炭化水素が好ましい。

また、エボキシドの使用割合は、特に制限ないが、アルミニウムポルフィリン錯体1モルに対し10倍モルから1000倍モルの範囲で用いるのが好ましい。

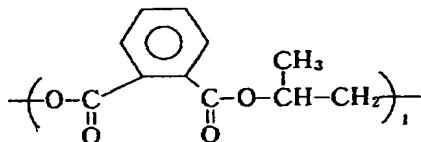
さらに酸無水物およびエボキシドとプロックコポリマーの反応は、プロックコポリマーが製造され、アルミニウムポルフィリン錯体及び有機第四級塩の存在する反応系中に酸無水物およびエボキシドに加えて行なわれる。

反応は室温で十分進行するが、加熱することも出来る。

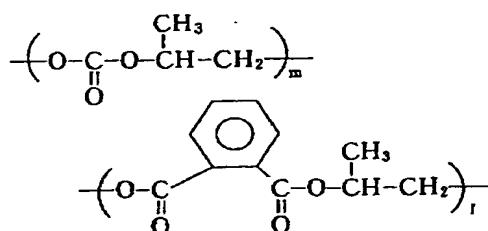
本発明の製造法によつて得られるプロックコポリマーについて酸無水物として無水フタル酸を用

い、エポキシドとしてプロピレンオキシドを用いた場合を例にして説明する。

無水フタル酸とプロピレンオキシドより次の式で示されるポリエステルが製造され、



このポリエステルにプロピレンオキシドと炭酸ガスを反応させる場合には、



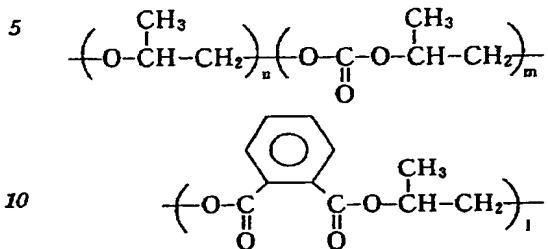
10

15

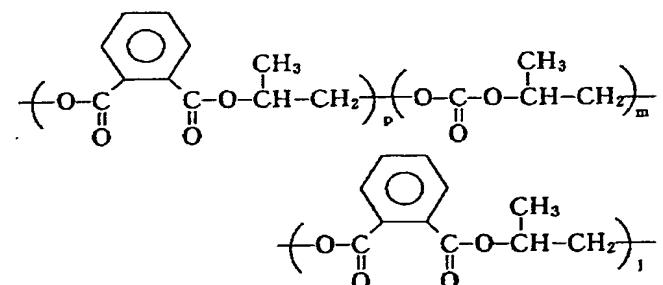
*20

*で示されるブロックコポリマーAが得られる。

さらに、ブロックコポリマーAにプロピレンオキシドを反応させる場合には、



で示されるブロックコポリマーBが得られ、ブロックコポリマーAにプロピレンオキサイドと無水フタル酸を反応させる場合には、



で示されるブロックコポリマーCが得られる。

上式において l , m , n , p は正の整数である。

(実施例)

以下実施例により本発明を説明する。

参考例1(アルミニウムポルフィリン錯体の製造)

冷却管を付けた 4ℓ のフラスコにベンズアルdehyド 80mL (84.8g) とビロール 56mL (53.6g) をプロピオン酸 3ℓ に入れ、30分間還流下にて反応させた後、1昼夜放置した。

混合物をろ過した後、メタノール-クロロホルム混合溶媒(重量で1対1)で再結晶を行ない精製した。このようにして得られた α , β , γ , δ -テトラフェニルポルフィンは收率20%であつ

た。

この α , β , γ , δ -テトラフェニルポルフィン 0.61g とジエチルアルミニウムクロリド 0.12g を窒素雰囲気下で塩化メチレン溶媒 20mL の存在下 35 に室温で反応させ、ポルフィリン錯体触媒 [I] [α , β , γ , δ -テトラフェニルポルフィナートアルミニウムクロリド] 0.68g を含有する触媒溶液 20mL を得た。

実施例 1~8

40 無水フタル酸 25mmol およびプロピレンオキシド 25mmol を塩化メチレン 5mL に溶解した後、参考例1で合成したポルフィリン錯体触媒 [I] 及びエチルトリフェニルホスホニウムプロミドを、それぞれ 1mmol ずつ含む塩化メチレン溶液 20mL

を加え、窒素雰囲気下、室温で攪拌しつつ反応を行ないポリエステル(1)を得た。

得られたポリエステル(1)のプレポリマーを窒素置換した100mlステンレスオートクレーブに移し、直ちに炭酸ガス置換を行ない表1に示すエボキシド(1)を、ポルフィリン錯体触媒〔I〕に対し、113倍モル加え、直ちに炭酸ガスで系を50気圧に加圧し反応を行なわせた。

その後、系から過剰の炭酸ガスを除き、ポリエステル-**b**-ポリカーボネートのプロツクコポリ*

*マー(1)を得た(表1)。

この系に再び無水フタル酸とプロビレンオキシドの混合物(プレポリマーであるポリエステル(1)に対して、それぞれ35倍モル)を加え、さらに反応を行なつた。

最終組成物は、ポリエステル-**b**-ポリカーボネート-**b**-ポリエステルのプロツクコポリマー(2)であり、表1記載の分子量及び分子量分布を示している。

表

1

実施例	ポリエステル(1) 〔プレポリマー〕		エボキシド(1)	プロツクコポリマー(1)		プロツクコポリマー(2)	
	平均分子量(Mn)	分子量分布(Mw/Mn)		平均分子量(Mn)	分子量分布(Mw/Mn)	平均分子量(Mn)	分子量分布(Mw/Mn)
8	2600	1.12	エチレンオキシド	4400	1.10	5700	1.14
9	2300	1.13	プロビレンオキシド	5900	1.11	8000	1.19
10	2600	1.12	1-ブチレンオキシド	3800	1.12	5400	1.12
11	2500	1.09	シクロヘキセンオキシド	6800	1.11	8500	1.15
12	2500	1.09	フェニルグリシジルエーテル	5600	1.12	8400	1.12
13	2500	1.09	スチレンオキシド	3500	1.10	5700	1.12
14	2500	1.09	cis-2-ブチレンオキシド	2900	1.07	4800	1.10
15	2500	1.09	trans-2-ブチレンオキシド	3500	1.08	5700	1.10

分子量の測定は、ポリスチレンゲルを充填した4本のカラム(東洋曹達製カラムmix-mix-3000-2000)にテトラヒドロフラン溶媒を用いて、カラム温度38°Cで行なつた。分子量の算出

35 ンのGPCスペクトルで検量し行なつた。

(発明の効果)

本発明の製造法により、分子量分布の狭いプロツクコポリマーを、室温下の温和な条件で得ることが出来る。